

55886

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP03/08091

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 AUG 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 40 577.8

Anmeldetag: 29. August 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung wässriger
Polymerisatdispersionen

IPC: C 08 F 4/06

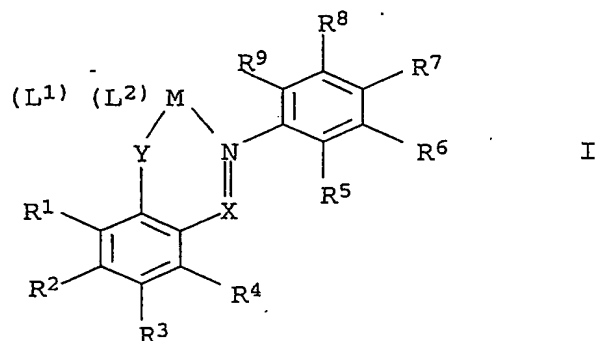
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Weihmayer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gegebenenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des oder der Olefine katalysiert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente,
- L^1 Phosphane $(R^{16})_xPH_{3-x}$ oder Amine $(R^{16})_xNH_{3-x}$ mit gleichen oder verschiedenen Resten R^{16} , Ether $(R^{16})_2O$, H_2O , Alkoholen $(R^{16})OH$, Pyridin, Pyridinderivate der Formel $C_5H_{5-x}(R^{16})_xN$, CO, C_1 - C_{12} -Alkylnitrile, C_6 - C_{14} -Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
- L^2 Halogenidionen, Amidionen $(R^{16})_hNH_2-h$, wobei h eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C_1 - C_6 -Alkylanionen, Allylanionen, Benzylianionen oder Arylanionen,

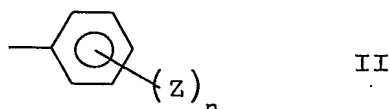
wobei L^1 und L^2 miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

2

- X: CR, Stickstoffatom (N)
- R: Wasserstoff,
C₁-C₆-Alkylgruppen,
5 C₇-C₁₃-Aralkylreste oder
C₆-C₁₄-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert
durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Ha-
logene, ein- oder mehrfach halogenierte
10 C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Sily-
loxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³, Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵
oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- Y: OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R¹⁰ oder
P-R¹⁰,
- 15 N: Stickstoffatom
- R¹ bis R⁹: unabhängig voneinander
Wasserstoff,
20 C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt
oder unverzweigt sein können,
C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder
verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkyl-
gruppen, Halogene, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder
25 C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich
oder verschieden substituiert durch
30 C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, C₁-C₁₂-Alkoxy-
gruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substi-
tuiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkyl-
gruppen, Halogene, ein- oder mehrfach
35 halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxy-
gruppen, Silyloxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³, Amino-
gruppen NR¹⁴R¹⁵ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₁-C₁₂-Alkoxygruppen,
40 Silyloxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³,
Halogene,
NO₂-Gruppen oder
Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵,
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁹
45 miteinander einen gesättigten oder
ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden
können,

- 5 R¹⁰ bis R¹⁶ unabhängig voneinander
Wasserstoff,
C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit
O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substitu-
stituiert sein können,
C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen,
C₇-C₁₃-Aralkylreste oder C₆-C₁₄-Arylgruppen,

- 10 wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁹ in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß



- 15 wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel II Z für einen der nachfolgenden elektronenziehenden Reste steht:

NO₂, SO₃, F, C_mF_{2m+1} mit m gleich eine ganze Zahl von 1 bis 10 sowie ein oder mehrfach fluoriertes Aryl

- 25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel II Z für CF₃ und n für 2 oder 3 steht.

- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Komplexverbindung noch in Kombination mit einem Aktivator eingesetzt wird.

- 35 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel I M für Nickel oder für Palladium steht.

- 40 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefin ausschließlich Ethylen eingesetzt wird.

- 45 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens zwei Olefine, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und Styrol, eingesetzt werden.

4

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen ist Kombination mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol eingesetzt wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergiermittel anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren eingesetzt werden.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Lösungsmittel aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole oder Fettsäure verwendet werden.
- 15 11. Wässrige Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
- 20 12. Wässrige Dispersionen von Polyethylen oder Copolymerisaten des Ethylens, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.
13. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 11 oder 12, wobei diese in Form einer Miniemulsion vorliegen.
- 25 14. Verwendung der wässrigen Dispersionen gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.
- 30

35

40

45

Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen

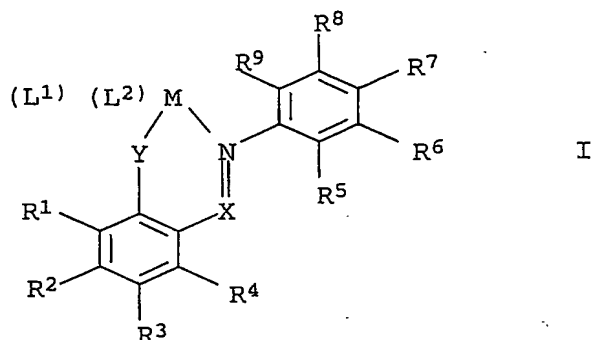
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gegebenenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation des oder der Olefine katalysiert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I

15

20



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

25

M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente,

30

L^1 Phosphane $(R^{16})_xPH_{3-x}$ oder Amine $(R^{16})_xNH_{3-x}$ mit gleichen oder verschiedenen Resten R^{16} , Ether $(R^{16})_2O$, H_2O , Alkoholen $(R^{16})OH$, Pyridin, Pyridinderivate der Formel $C_5H_5-x(R^{16})_xN$, CO, C_1 - C_{12} -Alkyl-nitrile, C_6 - C_{14} -Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

35

L^2 Halogenidionen, Amidionen $(R^{16})_hNH_{2-h}$, wobei h eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C_1 - C_6 -Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen,

40

wobei L^1 und L^2 miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,

45 X:

CR, Stickstoffatom (N)

R:

Wasserstoff,

fi

2

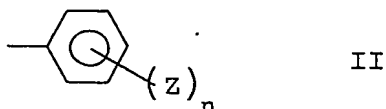
- C₁-C₆-Alkylgruppen,
C₇-C₁₃-Aralkylreste oder
C₆-C₁₄-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert
durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halo-
gene, ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkyl-
gruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen
OSiR¹¹R¹²R¹³, Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵ oder C₁-C₁₂-Thio-
ethergruppen,
- 10 Y: OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R¹⁰ oder P-R¹⁰,
- N: Stickstoffatom
- R¹ bis R⁹: unabhängig voneinander
Wasserstoff,
C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder
unverzweigt sein können,
C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder ver-
schieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Ha-
logene, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioether-
gruppen,
C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder
verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen,
Halogene, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thio-
ethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substituiert
durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halo-
gene, ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkyl-
gruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen
OSiR¹¹R¹²R¹³, Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵ oder C₁-C₁₂-Thio-
ethergruppen,
C₁-C₁₂-Alkoxygruppen,
Silyloxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³,
Halogene,
NO₂-Gruppen oder
Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵,
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹ bis R⁹ mit-
einander einen gesättigten oder ungesättigten 5-
bis 8-gliedrigen Ring bilden können,
- R¹⁰ bis R¹⁶: unabhängig voneinander
Wasserstoff,
C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit
O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substi-

3

tuiert sein können,

 C_3 - C_{12} -Cycloalkylgruppen, C_7 - C_{13} -Aralkylreste oder C_6 - C_{14} -Arylgruppen,

5 wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^9 in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß



10

wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung wässrige

- 15 Dispersionen von Polyolefinen oder Copolymerisaten aus mehreren Olefinen, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- oder Lederapplikationen, Tep-
20 pichrückenbeschichtungen oder pharmazeutische Applikationen.

- Die gängigen Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen aus den Olefinen Ethen, Propen und/oder 1-Buten bedienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation
25 oder aber der Herstellung von Sekundärdispersionen. Diese Verfahren sind mit Nachteilen behaftet. Die radikalischen Polymerisationsverfahren erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in technischem Maßstab auf Ethylen und Ethylencopolymerisate beschränkt, und die erforderlichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung
30 und Wartung (F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 2. Auflage, McGraw-Hill, Singapur 1983, Seite 384). Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst die vorgenannten Olefine in einem beliebigen Verfahren zu polymerisieren und anschließend eine Sekundärdispersion herzustellen, wie beispielsweise in der
35 US-A 5,574,091 beschrieben. Diese Methode ist ein Mehrstufenverfahren und somit sehr aufwendig.

- Es war deshalb wünschenswert, wässrige Polymerisatdispersionen von Olefinen, wie die großtechnisch zur Verfügung stehenden
40 Olefine Ethylen, Propylen, Butylen etc. in einem Verfahrensschritt durch Polymerisation der Olefine in wässrigem Medium herzustellen. Außerdem hat die Polymerisation in wässrigem Medium ganz allgemein den Vorteil, dass die Abfuhr der Polymerisationswärme verfahrensbedingt einfach gelingt. Schließlich sind Polymerisationsreaktionen in wässrigen Systemen ganz allgemein schon
45

deshalb interessant, weil Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

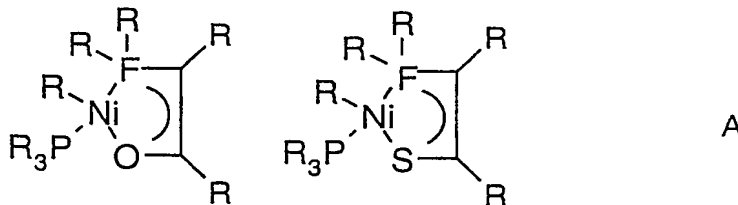
Für die Metallkomplex-katalysierte Polymerisation von Olefinen ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie TiCl_4 (Ziegler-Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine polymerisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in *Angew. Chem.* 1995, 107, Seiten 1255ff., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, Seiten 1143ff. beschrieben wird. Jedoch sind sowohl TiCl_4 als auch Metallocene feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig zur Polymerisation von Olefinen in wässrigem Medium. Auch die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlossen werden muss.

Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Olefinen, wie beispielsweise Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang et al. in *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, Seiten 6999ff. über eine Rhodium-katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu gering.

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen, wie sie in den US-Schriften US-A 3,635,937, US-A 3,637,636, US-A 3,661,803 und US-A 3,686,159 beschrieben wird, erscheint wesentlich vielversprechender. Von Nachteil ist, dass die berichteten Aktivitäten zu gering sind.

In der EP-A 46331 und der EP-A 46328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet wobei unter R gleiche oder verschiedene organische



Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind. Der Vorteil der sulfonierten Derivate gegenüber nicht sulfonierten Verbindungen, wie sie von W. Keim et

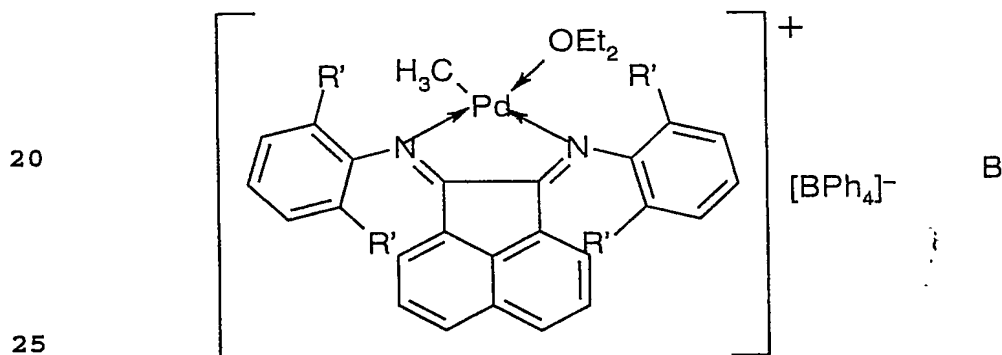
5

al. in *Angew. Chem.* 1978, 90, Seiten 493ff.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1978, 6, Seiten 466ff., beschrieben werden, liegt in ihrer höheren Aktivität.

5 In der US-A 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13-18) und in der US-A 4,716,205 (Spalte 6, Zeile 59-64) wird offenbart, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähligen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine SO_3^- -Gruppe tragen.

10 Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahlreiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbin-
15 dungen der Formel B,



Et = C₂H₅, Ph = Phenyl

in denen R' beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die
30 analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von 40 °C nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Ka-
35 talysator deaktiviert wird (Seite 25, Zeilen 5ff.). Höhere Reaktionstemperaturen sind aber im Allgemeinen jedoch wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

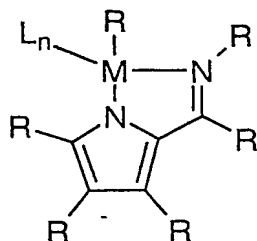
40 Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymere gebildet werden (L.K. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, Seiten 6414ff.; C. Killian, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, Seiten 11664ff.), die bisher technisch weniger von Bedeutung sind, und
45 mit höheren α -Olefinen (L.T. Nelson *Polymer Preprints* 1997, 38, Seiten 133ff.) sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet wird. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl

6

von 1,ω-Fehlininsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe Polymerisate erzeugt, die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

5 Aus der WO 98/42665 ist ferner bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C,

10

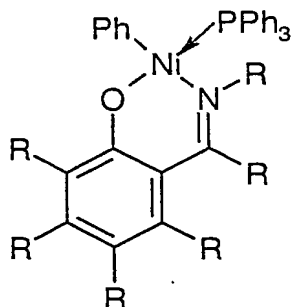


C

15 mit M = Ni oder Pd und n Neutralliganden L in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (Seite 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeilen 30 und 31). Unter
20 diesen Bedingungen kann jedoch keine Polymerisation in wässrigem Medium durchgeführt werden.

Weiterhin ist aus der WO 98/42664 bekannt, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D,

25



30

D

Ph = Phenyl

35 mit gleichen oder verschiedenen Resten R in der Lage sein sollen, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (siehe Seite 17, Zeilen 14ff.). Diese Wassermengen sollen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeilen 33 bis 35). Unter diesen Bedingungen ist
40 jedoch keine Polymerisation in wässrigem Medium denkbar.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und ein neues Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymeri-
45 sation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Anwesenheit von Komplexverbindungen zur Verfügung zu stellen,

welches u.a. leicht durchzuführen ist und zu Dispersionen aus Olefinpolymerisate mit hohen Molmassen führt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass wässrige Olefinpolymerisatdispersionen, deren Polymerisate hohe Molekulargewichte zeigen, durch das eingangs definierte Verfahren erhalten werden.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Olefine zur Herstellung von Homopolymerisaten seien genannt: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-penten, Norbornen, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

Auch die Copolymerisation zweier oder mehrerer Olefine gelingt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, wobei die mitverwendeten Coolefine aus folgenden Gruppen ausgewählt werden können:

* Unpolare 1-Olefine, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine, wie beispielsweise 4-Methyl-1-penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind.

* Olefine, welche polare Gruppen enthalten, wie beispielsweise Acrylsäure, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C₁-C₈-alkylester, C₁-C₆-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat, aber auch 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure, 5-Hexensäure sowie Styrol-4-sulfonsäure. Bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether, Vinylacetat, 10-Undecensäure, 3-Butensäure, 4-Pentensäure und 5-Hexensäure.

Der Anteil an Coolefinen im zu polymerisierenden Olefingemisch ist frei wählbar und beträgt üblicherweise ≤ 50 Gew.-%, häufig ≤ 40 Gew.-% und oft ≤ 30 Gew.-% oder ≤ 20 Gew.-%. Werden insbesondere polare Gruppen enthaltende Olefine zur Copolymerisation eingesetzt, beträgt deren Anteil im zu polymerisierenden Olefin-

gemisch in der Regel $\geq 0,1$ Gew.-%, $\geq 0,2$ Gew.-% oder $\geq 0,5$ Gew.-%, und ≤ 2 Gew.-%, ≤ 5 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-%.

Bevorzugt wird ausschließlich Ethylen eingesetzt. Werden wenigstens zwei Olefine zur Polymerisation eingesetzt, werden diese häufig aus der Gruppe umfassend Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und Styrol ausgewählt. Häufig wird Ethylen in Kombination mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol eingesetzt.

10 In den Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind die Reste wie folgt definiert:

M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel oder Palladium

L¹ wird ausgewählt aus Phosphanen der Formel $(R^{16})_xPH_{3-x}$ oder Aminen der Formel $(R^{16})_xNH_{3-x}$, x eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether $(R^{16})_2O$ wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, H₂O, Alkohole $(R^{16})OH$ wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel $C_5H_5-x(R^{16})_xN$, wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, CO, C₁-C₁₂-Alkylnitrile oder C₆-C₁₄-Arylnitrile sind geeignet, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl,

L² wird ausgewählt aus Halogenidionen, wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid, bevorzugt Chlorid oder Bromid, Amidionen $(R^{16})_hNH_{2-h}$, A wobei h eine ganze Zahl zwischen 0 und 2 bedeutet, C₁-C₆-Alkylanionen wie Me⁻, (C₂H₅)⁻, (C₃H₇)⁻, (n-C₄H₉)⁻, (tert.-C₄H₉)⁻ oder (C₆H₁₃)⁻, Allylanionen oder Methallylanionen, Benzylianionen oder Arylanionen, wie (C₆H₅)⁻.

In einer besonderen Ausführungsform sind L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), Cyclooct-1-en-4-yl, 1,6-Cyclodecenyl-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatrienyl-Liganden.

45 In einer weiteren besonderen Ausführung ist L¹ Tetramethylethylen-diamin, wobei nur ein Stickstoff mit dem Metall koordiniert.

9

- X bedeutet dabei Reste der Formel CR oder ein Stickstoffatom (N), insbesondere Reste der Formel CR, wobei
- 5 R für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylreste oder C₆-C₁₄-Arylgruppen, gegebenenfalls substituiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³, Aminogruppen NR¹⁴R¹⁵ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen stehen.
- 10
- 15 Beispiele für besonders bevorzugte Reste R der Formel CR finden sich bei der Beschreibung der Reste R¹ bis R⁹.
- Y bedeutet eine OH-Gruppe, Sauerstoff, Schwefel, N-R¹⁰ oder P-R¹⁰, wobei die OH-Gruppe und Sauerstoff besonders bevorzugt ist.
- 20
- N steht für ein Stickstoffatom.
- Die Reste R¹ bis R⁹ werden unabhängig voneinander ausgewählt aus
- 25
- Wasserstoff,
 - C₁-C₁₂-Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
 - C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Chlor und Brom und C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen, wobei die Alkylgruppen dieser beiden Gruppen nachstehend definiert sind,
- 40
- 45

10

- C₇-C₁₃-Aralkyl, wie beispielsweise Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl,
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen, wie beispielsweise 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate,
- C₆-C₁₄-Aryl, wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, ihrerseits substituiert durch eine oder mehrere
- * C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie oben definiert,
- * Halogene, wie oben definiert,
- * ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, bevorzugt Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl,
- * C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen, wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- * Silyloxygruppen OSiR¹¹R¹²R¹³, wobei R¹¹ bis R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substituiert sein können, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten oder C₆-C₁₄-Arylgruppen bedeuten, wie

11

- beispielsweise die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tri-para-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe,
- 5 * Aminogruppen $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$, wobei R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkylgruppen, die ihrerseits mit $\text{O}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl) oder $\text{N}(\text{C}_1$ - C_6 -Alkyl)₂-Gruppen substituiert sein können, C_3 - C_{12} -Cycloalkylgruppen, C_7 - C_{13} -Arylresten oder C_6 - C_{14} -Arylgruppen bedeuten, wobei R^{14} und R^{15} auch einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis
- 10 8-gliedrigen Ring bilden können, wie beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino, Diisopropylamino, Methylphenylamino, Diphenylamino, N-Piperidyl, N-Pyrrolidinyll, N-Pyrrol, N-Indolyl oder N-Carbazolyl, oder
- 15 * C_1 - C_{12} -Thioethergruppen, wie oben definiert,
- 20 - C_1 - C_{12} -Alkoxygruppen, wie oben definiert, bevorzugt C_1 - C_6 -Alkoxygruppen, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- 25 - Silyloxygruppen $\text{OSiR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$, wie oben definiert,
- Halogene, wie oben definiert, oder
- Aminogruppen $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$, wie oben definiert,
- oder NO_2 -Gruppen,
- 30 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^1 bis R^9 miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können, der aromatisch oder aliphatisch ist, wie beispielsweise $-(\text{CH}_2)_3-$ (Trimethylen); $-(\text{CH}_2)_4-$ (Tetramethylen), $-(\text{CH}_2)_5-$ (Pentamethylen), $-(\text{CH}_2)_6-$ (Hexamethylen), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$,
- 35 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CHMe}-\text{O}-$, $-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CMe}_2-\text{O}-$, $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}-$, $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{NMe}-$ oder $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-$.
- R^{10} bis R^{16} bedeuten unabhängig voneinander:
- 40 - Wasserstoff,
- C_1 - C_{20} -Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-
- 45 Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Ei-

12

cosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,

- mit $O(C_1-C_6\text{-Alkyl})$ oder $N(C_1-C_6\text{-Alkyl})_2$ -Resten substituierte
- 5 C_1 - C_{20} -Alkylgruppen, wie beispielsweise $CH_2-CH_2-OCH_3$ oder $CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$,
- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, wie oben definiert,
- C_7 - C_{13} -Aralkylresten, wie oben definiert,
- C_6 - C_{14} -Arylgruppen, wie oben definiert,

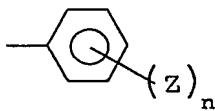
10

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{10} bis R^{15} zusammen mit dem betreffenden Heteroatom einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen oder aromatischen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können.

15

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind auch dadurch charakterisiert, dass mindestens einer der Reste R^1 bis R^9 in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß

20



II

- wobei Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze
- 25 Zahl von 1 bis 5 steht. Besonders bevorzugte aromatische Reste der allgemeinen Formel II zeichnen sich u.a. dadurch aus, dass Z für NO_2 , SO_3 , F, C_mF_{2m+1} , mit ungleich eine ganze Zahl von 1 bis 10, sowie für ein einfach oder mehrfach fluoriertes Aryl steht.

- 30 Ganz besonders bevorzugt einzusetzende Komplexverbindungen weisen den CF_3 -Rest als elektronenziehende Gruppe auf und sind durch n gleich 2 oder 3 charakterisiert. Beispiele hierfür sind u.a. 3,5,-Bis(trifluoromethyl)phenyl, 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyl sowie 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl.

35

- Die Synthese der Komplexe der allgemeinen Formel I ist an sich bekannt. Die Synthesen der Komplexe der Formel I kann analog der Lehren der Schriften EP-A 46331, EP-A 46328 und EP-A 52929 sowie WO 98/30609 und WO 98/42664 und in der Publikation von C. Wang et
- 40 al., *Organometallics* 1998, 17, Seiten 3149ff. erfolgen.

Ein bevorzugter Syntheseweg zur Einführung der Reste der Formel II in die Liganden oder die Ligandenvorstufen ist die sogenannte Suzuki-Kupplung. Dabei wird bevorzugt Borsäure verwendet, welche

45 einen Rest der Formel II anstelle einer OH-Funktion enthält.

13

Bevorzugt werden elektrisch neutrale Nickel-Komplexverbindungen eingesetzt.

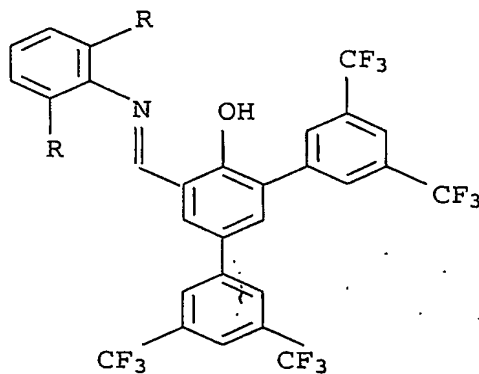
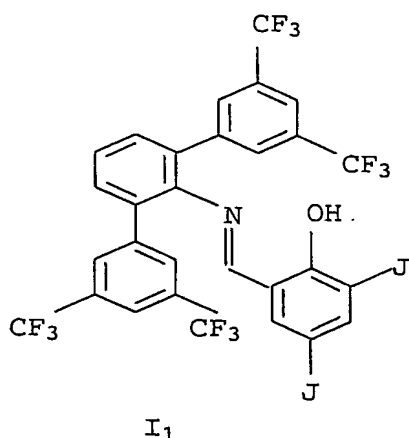
Die Gesamtmenge an eingesetzter Komplexverbindung liegt im allgemeinen bei 10^{-7} bis 10^{-2} mol/l, häufig bei 10^{-5} bis 10^{-3} mol/l und oft bei 10^{-5} bis 10^{-4} mol/l, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Wasser, olefinisch ungesättigten Verbindungen und gegebenenfalls organischen Lösungsmitteln.

- 10 Besonders vorteilhaft einsetzbare Metallkomplexverbindungen der allgemeinen Formel I sind solche, deren Liganden sich von den Derivaten des Salicylaldimins ableiten. Bevorzugt sind dabei u.a. die folgenden Vertreter der allgemeinen Formeln I_1 bis I_4

15

20

25



mit $R \triangleq H, -CH_3, -isoPropyl$

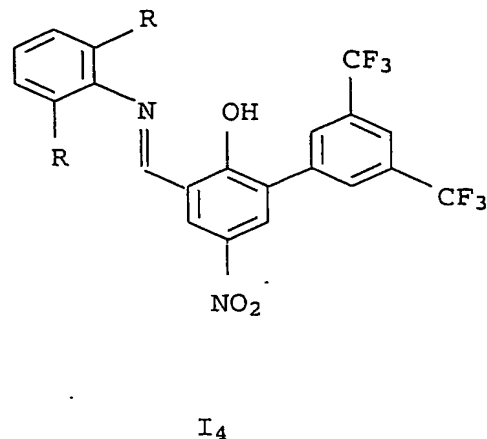
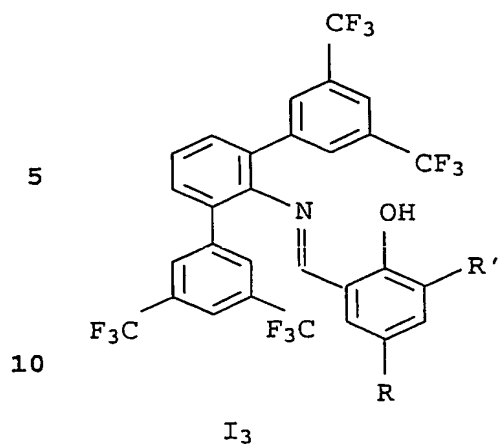
30

35

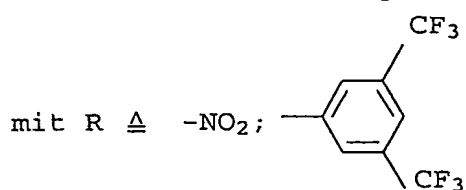
40

45

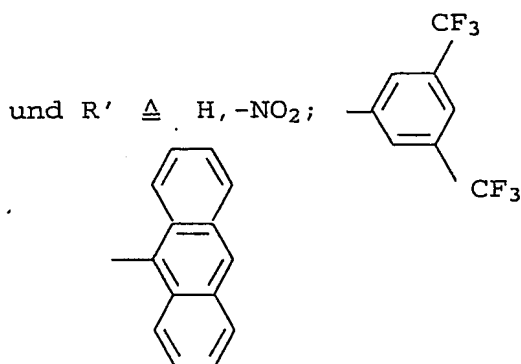
14

mit R \triangleq -H, -CH₃, -isoPropyl

15



20



30 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Komplexverbindungen der Formel I können sowohl in der Weise verwendet werden, dass man sie nach Umsetzung der Liganden mit der Metallverbindung erst isoliert und dann in das Polymerisationssystem einbringt, als auch als sogenannte insitu-System eingesetzt werden, wobei man auf die Iso-

35 lierung der Komplexverbindung verzichtet.

Die vorgenannten Metallkomplexe können auch in Kombination mit einem Aktivator eingesetzt werden. Insbesondere kann es sich bei den Aktivatoren um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels han-

40 deln.

Bevorzugte, gut verfügbare Aktivatoren sind Nickel-(Olefin)_y-Komplexe, wie Ni(C₂H₄)₃, Ni(1,5-Cyclooctadien)₂ "Ni(COD)₂", Ni(1,6-Cyclodecadien)₂, oder Ni(1,5,9-all-trans-Cyclododeca-

45 trien)₂. Besonders bevorzugt ist Ni(COD)₂.

15

Ebenfalls geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, wie beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ oder $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH-CO-C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$. Gut geeignet ist $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus *Inorg. Synth.* 1974, 15, Seiten 14ff. synthetisieren.

Das molare Verhältnis von Aktivator zu Metallkomplex, liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10, häufig von 0,2 bis 5 und oft von 0,5 bis 2.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls eingesetzten Dispergiermittel können Emulgatoren oder Schutzkolloide sein.

15

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyalkylenglykole, Alkalimetallsalze von Polyacrylsäuren und Polymethacrylsäuren, Gelatinederivate oder Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder 4-Styrolsulfonsäure enthaltende Copolymerisate und deren Alkalimetallsalze aber auch N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Acrylamid, Methacrylamid, amingruppentragende Acrylate, Methacrylate, Acrylamide und/oder Methacrylamide enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

30

Selbstverständlich können auch Gemische aus Schutzkolloiden und/oder Emulgatoren eingesetzt werden. Häufig werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Eine Übersicht geeigneter Emulgatoren findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

16

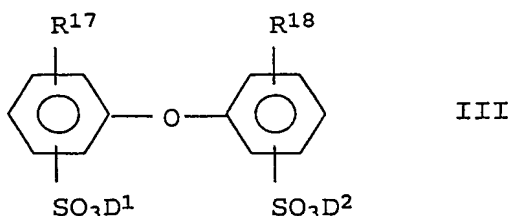
Erfindungsgemäß werden als Dispergiermittel insbesondere anionische, kationische und/oder nichtionische Emulgatoren, bevorzugt anionische und/oder nichtionische Emulgatoren, eingesetzt.

- 5 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈ bis C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®] A-Marken (C₁₂C₁₄-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 8), Lutensol[®] AO-Marken (C₁₃C₁₅-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 30),
10 Lutensol[®] AT-Marken (C₁₆C₁₈-Fettalkoholethoxylate, EO-Grad: 11 bis 80), Lutensol[®] ON-Marken (C₁₀-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 11) und die Lutensol[®] TO-Marken (C₁₃-Oxoalkoholethoxylate, EO-Grad: 3 bis 20) der Fa. BASF AG.

15

- Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₆), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-
20 Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉ bis C₁₈).

- Als weitere anionische Emulgatoren haben sich ferner Verbindungen
25 der allgemeinen Formel III



30

- 35 worin R¹⁷ und R¹⁸ H-Atome oder C₄- bis C₂₄-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig H-Atome sind, und D¹ und D² Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel III bedeuten R¹⁷ und R¹⁸ bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16
40 C-Atomen oder Wasserstoff, wobei R¹⁷ und R¹⁸ nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. D¹ und D² sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen III, in denen D¹ und D² Natrium, R¹⁷ ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R¹⁸ ein H-Atom oder
45 R¹⁷ ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, wie beispielsweise Dowfax[®] 2A1 (Marke der Dow Chemical

17

Company). Die Verbindungen III sind allgemein bekannt, z.B. aus US-A 4,269,749, und im Handel erhältlich.

- Geeignete kationenaktive Emulgatoren sind in der Regel einen C₆- bis C₁₈-Alkyl-, -Alkylaryl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Sulfat, die Sulfate oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumsulfat, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N-Octyl-N,N,N-trimethylammoniumsulfat, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumsulfat sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethylendiamindisulfat, ethoxyliertes Talgfettalkyl-N-methylammoniumsulfat und ethoxyliertes Oleylamin (beispielsweise Uniperol® AC der Fa. BASF AG, ca. 12 Ethylenoxideinheiten). Zahlreiche weitere Beispiele finden sich in H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Wesentlich ist, dass die anionischen Gegengruppen möglichst gering nucleophil sind, wie beispielsweise Perchlorat, Sulfat, Phosphat, Nitrat und Carboxylate, wie beispielsweise Acetat, Trifluoracetat, Trichloracetat, Propionat, Oxalat, Citrat, Benzoat, sowie konjugierte Anionen von Organosulfonsäuren, wie zum Beispiel Methylsulfonat, Trifluormethylsulfonat und para-Toluolsulfonat, weiterhin Tetrafluoroborat, Tetraphenylborat, Tetrakis(pentafluorophenyl)borat, Tetrakis[bis(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluoroantimonat.

- Die als Dispergiermittel bevorzugt eingesetzten Emulgatoren werden vorteilhaft in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,01 bis 7 Gew.-Teilen, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile an Wasser, eingesetzt. Abhängig vom Polymerisationssystem ist es auch möglich die Menge an Emulgatoren so zu wählen, dass deren kritische Micellbildungskonzentration im Wasser nicht überschritten wird.

- Die Gesamtmenge der als Dispergiermittel zusätzlich oder stattdessen eingesetzten Schutzkolloide beträgt oft 0,1 bis 10 Gew.-Teile und häufig 0,2 bis 7 Gew.-Teile, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile an Wasser.

18

Erfindungsgemäß können optional auch gering in Wasser lösliche organische Lösemittel eingesetzt werden. Geeignete Lösemittel sind flüssige aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen, wie beispielsweise n-Pentan und Isomere,

- 5 Cyclopentan, n-Hexan und Isomere, Cyclohexan, n-Heptan und Isomere, n-Octan und Isomere, n-Nonan und Isomere, n-Decan und Isomere, n-Dodecan und Isomere, n-Tetradecan und Isomere, n-Hexadecan und Isomere, n-Octadecan und Isomere, Eicosan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, o-, m- oder p-Xylol, Mesitylen, sowie
10 allgemein Kohlenwasserstoffgemische im Siedebereich von 30 bis 250 °C. Ebenfalls einsetzbar sind Hydroxyverbindungen, wie gesättigte und ungesättigte Fettalkohole mit 10 bis 28 C-Atomen, beispielsweise n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol und deren Isomeren oder Cetylalkohol, Ester, wie beispielsweise Fett-
15 säureester mit 10 bis 28 C-Atomen im Säureteil und 1 bis 10 C-Atomen im Alkoholteil oder Ester aus Carbonsäuren und Fettalkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen im Carbonsäureteil und 10 bis 28 C-Atomen im Alkoholteil. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische vorgenannter Lösemittel einzusetzen.

20

Die Lösemittelgesamtmenge beträgt bis zu 15 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,001 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

- 25 Vorteilhaft ist es, wenn die Löslichkeit des Lösemittels oder des Lösemittelgemisches unter Reaktionsbedingungen im wässrigen Reaktionsmedium möglichst ≤ 50 Gew.-%, ≤ 40 Gew.-%, ≤ 30 Gew.-%, ≤ 20 Gew.-% oder ≤ 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösemittelmenge, ist.

30

Lösemittel werden insbesondere dann eingesetzt, wenn die olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen (Druck/Temperatur) gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Buten und/oder iso-Buten der Fall ist.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, dass man in einem ersten Schritt die Gesamtmenge der Metallkomplexe, also der Komplexverbindung der Formel I sowie der optional verwendeten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der Ole-

- 40 fine und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel löst. Anschließend wird diese Lösung gemeinsam mit den Dispergiermitteln in wässrigem Medium unter Ausbildung von Öl-in-Wasser-Dispersionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≥ 1000 nm, den sogenannten Makroemulsionen, dispergiert. Danach
45 überführt man diese Makroemulsionen mit bekannten Maßnahmen in Öl-in-Wasser-Emulsionen mit einem mittleren Tröpfchendurchmesser ≤ 1000 nm, den sogenannten Miniemulsionen und versetzt diese bei

19

Reaktionstemperatur mit der gegebenenfalls verbliebenen Rest- oder Gesamtmenge der Verbindungen und/oder der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel.

- 5 Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispersen Phase der wässrigen Öl-in-Wasser-Emulsionen lässt sich nach dem Prinzip der quasielastischen dynamischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser d_z der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion), beispielsweise mit einem Coulter N4 Plus
- 10 Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments. Die Messungen werden bei 25 °C und Atmosphärendruck an verdünnten wässrigen Miniemulsionen vorgenommen, deren Gehalt an nicht wässrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% beträgt. Die Verdünnung wird dabei mittels Wasser vorgenommen, das zuvor mit den in der wässrigen
- 15 Emulsion enthaltenen Olefinen und/oder gering in Wasser löslichen organischen Lösemitteln gesättigt wurde. Letztere Maßnahme soll verhindern, dass mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchendurchmesser einhergeht.
- 20 Die solchermaßen für die sogenannten Miniemulsionen ermittelten Werte für d_z betragen normalerweise ≤ 700 nm, häufig ≤ 500 nm. Günstig ist erfindungsgemäß der d_z -Bereich von 100 nm bis 400 nm bzw. von 100 nm bis 300 nm. Im Normalfall beträgt d_z für eine wässrige Miniemulsion ≥ 40 nm.
- 25 Die allgemeine Herstellung von wässrigen Miniemulsionen aus wässrigen Makroemulsionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. P.L. Tang, E.D. Sudol, C.A. Silebi und M.S. El-Aasser in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 43, Seiten 1059 bis 1066 [1991]).
- 30 Zu diesem Zweck können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt.
- 35 Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation
- 40 im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

- Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makro-
- 45 emulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhän-

- gig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruck-homogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 bar
- 5 komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden
- 10 Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.
- 15 Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z.B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z.B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB-A 22 50 930 und der US-A
- 20 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wässrigen Miniemulsion hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schallleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und
- 25 den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u.a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z.B. durch
- 30 entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

- Für die Herstellung einer wässrigen Miniemulsion aus konventionellen Makroemulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere
- 35 die in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 197 56 874 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktions-
- 40 kanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilabschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwel-
- 45 len so ausgestaltet, dass sie im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilabschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im wesentli-

21

chen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktionsraums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

5

Unter dem Begriff "Tiefe des Reaktionsraums" versteht man hier im wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

- 10 Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Verstopfungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die üblichen Spalthöhen bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise
- 15 durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchenden Ultraschallübertragungsmittel.
- 20

- Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschall im wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum absatzweisen Herstellen der erfindungsgemäß eingesetzten Miniemulsionen. Mit dieser Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine turbulente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.
- 25
- 30

- Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durchfluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt des Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Varianten dieser ersten Ausführungsform, hat der Durchfluss-Reaktionskanal einen im wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so
- 35
- 40
- 45

22

ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallfeld herrschenden turbulenten Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem
5 können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehene hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und
10 dem Boden des Durchflussskanals variieren.

Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezo-
15 elektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender $\lambda/2$ (bzw. Vielfache von $\lambda/2$)-Längsschwinger ausgebildet. Eine solche Sonotrode kann beispielsweise mittels eines an einem ihrer Schwingungsknoten vorgesehenen Flansches in einer Öffnung des Gehäuses befestigt werden. Damit kann die Durchführung der Sonotrode in das Gehäuse druckdicht ausgebildet werden, so dass
25 die Beschallung auch unter erhöhtem Druck im Reaktionsraum durchgeführt werden kann. Vorzugsweise ist die Schwingungsamplitude der Sonotrode regelbar, das heißt die jeweils eingestellte Schwingungsamplitude wird online überprüft und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt. Die Überprüfung der aktuellen
30 Schwingungsamplitude kann beispielsweise durch einen auf der Sonotrode angebrachten piezoelektrischen Wandler oder einen Dehnungsmessstreifen mit nachgeschalteter Auswerteelektronik erfolgen.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste, poröse Körper handeln.

23

Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem durch ein zusätzliches Rührwerk weiter intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

- 5 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist beispielsweise dergestalt, dass die Gesamtmengen des Metallkomplexes und der gegebenenfalls zugesetzten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel gelöst werden. Anschließend wird diese
- 10 organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel in Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisiereinrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion überführt. In diese dosiert man bei Reaktionstemperatur und unter
- 15 ständigem Rühren die Gesamtmenge der Olefine sowie gegebenenfalls die verbliebenen Restmengen an organischen Lösemitteln oder Dispergiermitteln. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten Olefine unter Reaktionsbedingungen gasförmig sind, wie dies beispielsweise bei Ethen, Propen, 1-Bu-
- 20 ten und/oder iso-Buten der Fall ist.

- In einer weiteren Ausführungsform wird die Gesamtmenge des Metallkomplexes und der gegebenenfalls zugesetzten Aktivatoren in einer Teil- oder der Gesamtmenge der Olefine gelöst. Anschließend
- 25 wird diese organische Metallkomplexlösung gemeinsam mit einer Teil- oder der Gesamtmenge der Dispergiermittel in Wasser unter Ausbildung einer Makroemulsion dispergiert. Mittels einer der vorgenannten Homogenisiereinrichtungen wird die Makroemulsion in eine Miniemulsion überführt. In diese Miniemulsionen dosiert man
- 30 bei Reaktionstemperatur und unter ständigem Rühren die gegebenenfalls verbliebenen Restmengen an Olefinen oder Dispergiermittel sowie gegebenenfalls die Gesamtmenge der gering in Wasser löslichen organischen Lösemittel. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere dann gewählt, wenn die verwendeten olefinisch
- 35 ungesättigten Verbindungen unter Reaktionsbedingungen flüssig sind, wie dies beispielsweise bei 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, Cyclohexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und/oder 1-Hexadecen der Fall ist.

- 40 Von Bedeutung ist, dass die als separate Phase im wässrigen Medium vorliegenden Flüssigkeitströpfchen mit einem Durchmesser ≤ 1000 nm neben den vorgenannten Verbindungen, d.h. den Komplexverbindungen gegebenenfalls den Aktivatoren und dem Lösungsmittel sowie den Olefinen noch weitere Komponenten enthalten können. Als
- 45 weitere Komponenten kommen beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse zur Hydrophobierung in Frage. Ist die

24

Löslichkeit der weiteren Komponenten in der die Tröpfchen ausbildenden organischen Phase größer als im wässrigen Medium, so verbleiben diese während der Polymerisationsreaktion in den Tröpfchen. Da die die Metallkomplexe enthaltenden Tröpfchen aus Olefinen und/oder gering in Wasser löslichen Lösemitteln letztendlich die Orte der Polymerisation darstellen, enthalten die gebildeten Polymerisatteilchen in der Regel diese zusätzlichen Komponenten einpolymerisiert.

10 Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

15 Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind ≤ 100 bar und besonders bevorzugt sind ≤ 50 bar.

20 Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich variieren. Als Mindesttemperatur sind 10 °C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 20 °C und besonders bevorzugt 30 °C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

Die zahlenmittleren Teilchendurchmesser der Polymerisatpartikel in den erfindungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 3000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm (quasielastische Lichtstreuung; ISO-Norm 13321). Die Verteilung der Teilchendurchmesser ist in der Regel eng und monomodal.

Die Teilchendurchmesser lassen sich nach üblichen Methoden bestimmen. Einen Überblick über diese Methoden findet man beispielsweise in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel 4.

Die mittels Gelpermeationschromatographie mit Polymethylmethacrylat als Standard bestimmten gewichtsmittleren Molekulargewichte M_w der erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisate liegen in der Regel im Bereich von 10000 bis 10000000, häufig im Bereich von 15000 bis 1000000 und oft im Bereich von 20000 bis 1000000. Die Molekulargewichtsverteilung D (mit $D = M_w/M_n$) ist in der Regel eng mit D -Werten von ≤ 4 , ≤ 3 , aber auch $\leq 2,5$ oder sogar ≤ 2 .

25

Durch gezielte Variation der olefinisch ungesättigten Verbindungen ist es erfindungsgemäß möglich, Copolymerisate herzustellen, deren Glasübergangstemperatur bzw. Schmelzpunkt im Bereich von -60 bis +270 °C liegt.

5

Mit der Glasübergangstemperatur T_g , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min; midpoint-Messung, DIN 53765).

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$20 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

wobei $x^1, x^2, \dots x^n$ die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die T_g -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z.B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, VCH Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z.B. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 1st Ed., J. Wiley, New York 1966, 2nd Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3rd Ed. J. Wiley, New York 1989.

Die erfindungsgemäßen Polymerisattdispersionen weisen häufig Mindestfilmbildetemperaturen $MFT \leq 80$ °C, oft ≤ 50 °C oder ≤ 30 °C auf. Da die MFT unterhalb 0 °C nicht mehr messbar ist, kann die untere Grenze der MFT nur durch die T_g -Werte angegeben werden. Die Bestimmung der MFT erfolgt nach DIN 53787.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind wässrige Copolymerisattdispersionen zugänglich, deren Feststoffanteil 0,1 bis 70 Gew.-%, häufig 1 bis 65 Gew.-% und oft 5 bis 60 Gew.-% und alle Werte dazwischen beträgt.

Selbstverständlich können die nach Abschluß der Hauptpolymerisationsreaktion im wässrigen Polymerisatsystem verbliebenen Restmonomeren durch dem Fachmann geläufige Dampf- und/oder Inertgasstrippung entfernt werden, ohne dass sich die Polymereigen-

26

schaften der im wässrigen Medium vorliegenden Polymerisate nachteilig verändern.

Die erfindungsgemäß erhältlichen wässrigen Polymerisat-

- 5 dispersionen sind häufig über mehrere Wochen oder Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung.

- Die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisat-
- 10 dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin Anstriche und Lacken, Bauchemikalien und Kunststoffputzen, Klebstoffe, Dichtmassen, Formsäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Zubereitungen.

15

Unter Papierstreicherei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man

- 20 das pigmentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Papierstreicherei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie
- 25 beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

- 30 In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisatdispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylen-Dispersionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin sind wässrige Polyethylen-Dispersionen
- 35 besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Materialien wie beispielsweise Zement, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

- In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende
- 40 Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäßen Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber basischen Materialien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Formschäumen, die aus den erfindungsgemäßen Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Verfahren oder das Talalay-Verfahren hergestellt werden, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Verdicker und Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Veredlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprägnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich Olefine als Restmonomere leicht entfernen lassen.

Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfasern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise Flammenschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den gängigen Additiven. Insbesondere die erfindungsgemäßen Polyethylendispersionen haben sich als chemisch besonders inert erwiesen. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen. Schließlich lassen sich Teppiche, enthaltend die erfindungsgemäßen Teppichrückenbeschichtungen, gut recyceln.

Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Träger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von Medikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Träger von Medikamenten ist der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen Körperflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet einen ökonomischen, ökologischen, präparativ einfachen und sicherheitstechnisch weitgehend unbedenklichen Zugang zu wässrigen Polymerisatdispersionen von kostengünstigen Olefinen. Aufgrund ihrer Herstellung weisen die erfindungsgemäß zugänglichen wässrigen Polymerisatdispersionen Polymerisatteilchen auf, die keine oder nur geringste Mengen an organischen Lösemitteln enthalten. Wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch in Anwesenheit von gering in

28

Wasser löslichen Lösemitteln durchgeführt, so lässt sich eine Geruchsbelastung bei der Ausbildung von Polymerisatfilmen durch Auswahl hochsiedender Lösemittel vermeiden. Andererseits wirken die optional verwendeten Lösemittel häufig als Koaleszenzmittel und begünstigen damit die Filmbildung. Verfahrensbedingt weisen die erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisatdispersionen Polymerisatteilchen mit einer engen, monomodale Teilchengrößenverteilung auf. Die erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen sind darüber hinaus auch bei kleinen Dispergiermittelmengen über 10 Wochen und Monate stabil und zeigen während dieser Zeit in der Regel praktisch keinerlei Phasenseparierung, Abscheidungen oder Koagulatbildung. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind ferner auch wässrige Polymerisatdispersionen zugänglich, deren Polymerisatteilchen neben dem Polymerisat noch weitere Zusatzstoffe, wie beispielsweise Formulierungshilfsmittel, Anti-oxidantien, Lichtstabilisatoren, aber auch Farbstoffe, Pigmente und/oder Wachse enthalten.

Die ebenfalls erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zeichnen sich u.a. auch dadurch aus, dass sie Polyolefine mit einer hohen Molmasse aufweisen.

Beispiele

25 Alle Reaktionen wurden unter einer Argonatmosphäre ausgeführt. Toluol wurde über Natrium/Ether und entmineralisiertes Wasser wurde unter Argon destilliert. Das Wasser wurde zusätzlich noch dreimal entgast. Pyridin und Penthan wurden über KOH destilliert.

30 I. Herstellung von 2,6-Diphenylanilin

Zu einer Lösung von 0,75 g (3,0 mmol) 2,6-Dibromoanilin in 30 ml Toluol wurden 1,10 g (9,0 mmol) Phenylborsäure in 6 ml Ethanol gegeben. Die so erhaltene Mischung wurde mit einer 35 2-molaren Lösung von Na_2CO_3 (24 mmol) in Wasser (2 ml) versetzt. Die erhaltene zweiphasige Mischung wurde dann mit Argon gespült und anschließend mit 0,42 g (0,36 mmol) Pd $(\text{PPh}_3)_4$ versetzt. Die so erhaltene Mischung wurde über Nacht bei 90°C gerührt. Danach trennte man die organische Phase von 40 der wässrigen Phase ab und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit Diethylether. Die erhaltenen vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das organische Lösungsmittel wurde abgedampft und die erhaltene Verbindung mit Hilfe einer Säulenchromatographie (über Kieselgel/mit 45 Toluol) gerreinigt. Die erhaltene Verbindung wurde dann mittel ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, Massenspektroskopie und

29

Elementaranalyse als 2,6-Diphenylanilin identifiziert. Die Ausbeute lag bei 80 %.

Analog dazu wurde 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin ausgehend von 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl Borsäure hergestellt. Die Ausbeute an dieser Verbindung lag bei 80 %. Sie wurde mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR (Kernresonanzspektroskopie), Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestimmt.

2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin: Ausbeute 80 %. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): 8.01 (CH, s, 4H), 7.94 (CH, s, 2H), 7.21 (CHCHCH, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H), 7.01 (CHCHCH, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H). ^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3): 141.3 (CNH₂, s), 140.4 (Ph, s), 132.4 (CCF₃, quartet, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 131.0 (Ph, s), 129.6 (CCCF₃, quartet, $^3J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 125.5 (Ph, s), 123.2 (CF₃, quartet, $^1J_{\text{CF}} = 273$ Hz), 121.5 (CCCF₃, septet, $^3J_{\text{CF}} = 3$ Hz), 119.3 (Ph, s). Elementaranalyse: (C₂₂H₁₁F₁₂N): C, 51.08; H, 2.14; N, 2.71. gefunden: C, 51.07; H, 1.99; N, 2.65. Mass: 517.3 g/mol⁻¹.

II. Herstellung des entsprechenden Salicylaldimin-Liganden ausgehen von der Anilinverbindung aus Abschnitt I

5 ml einer methanolischen Lösung von 3,5-Diiodo-2-hydroxybenzaldehyd (166 mg; 0,61 mmol) wurden mit einer katalytischen Menge Ameisensäure und 2,6-Bis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)anilin (0,55 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde dann 6 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der zunächst gefiltert, dann mit kaltem Methanol gewaschen und schließlich getrocknet wurde. Der erhaltene Salicylaldiminligand wurde mittels ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Die Ausbeute lag bei 85 %.

III. Herstellung des entsprechenden Metallkomplexes ausgehend vom Liganden aus Abschnitt II

Eine Lösung von 100 mg (0,49 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3)_2(\text{TMEDA})$ - TMEDA steht für Tetramethylethylendiamin - in 10 ml Ether wurde mit 0,49 mmol des aus dem Abschnitt II erhaltenen Salicylaldimin-Liganden bei -30°C versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wurden weiterhin 0,5 ml Pyridin hinzugegeben. Die Temperatur wurde danach auf 0°C erhöht und die erhaltene orangerote Mischung wurde 2 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit kaltem

30

Pentan gewaschen. Die orangerote Nickelkomplexverbindung wurde in einer Ausbeute von mehr als 90 % erhalten.

IV. Polymerisation von Ethylen mit Hilfe des aus Abschnitt III erhaltenen Nickelkomplexes

Ein Schlenkrohr wurde mit einer Lösung von 20 μmol des aus Abschnitt III erhaltenen Nickelkomplexes in 2 ml Toluol und 0,3 ml Hexadekan befüllt. Die so erhaltene Lösung wurde dann zu einer Lösung aus 0,75 g Natriumdodecylsulfat in 98 ml Wasser gegeben. Die erhaltene Mischung wurde dann mit einem Ultraschallhomogenisator (120 W, 2 Minuten) behandelt, wodurch eine Miniemulsion erhalten wurde. Die Miniemulsion wurde anschließend in einen 150 ml Autoklaven aus Stahl gegeben, welcher mit Ethylen unter einem Druck von 40 bar befüllt wurde. Die Temperatur im Autoklaven wurde dann auf 50°C erhöht und nach 1 Stunde wurde der Autoklav rasch abgekühlt und entgast. Die erhaltene wässrige Emulsion wurde durch Glaswolle gefiltert. Sie enthielt ein Ethylenhomopolymerisat, welches dadurch identifiziert wurde, dass man dieses aus der Emulsion durch Ausfällen mit der 3-fachen Volumenmenge an Aceton erhielt.

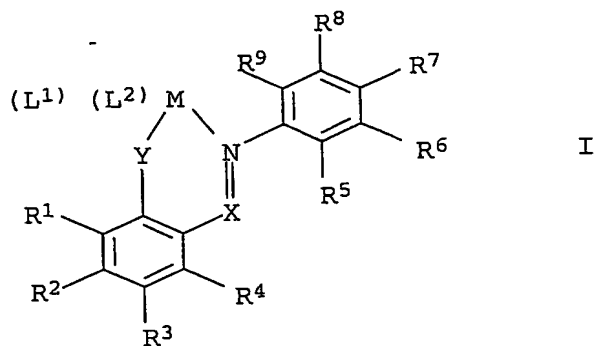
Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen

Zusammenfassung

5

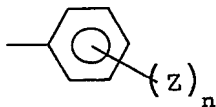
Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen im wässrigen Medium in Gegenwart von Dispergiermitteln und gegebenenfalls von organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die

10 Polymerisation des oder der Olefine katalysiert wird mit Hilfe eines oder mehrerer Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I



wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^9 in Form eines Restes der nachstehenden allgemeinen Formel II vorliegen muß

25



30 Z für eine elektronenziehende Gruppe und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht.

35

40

45